

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ «МЕТАН – ПРОТОНПРОВОДЯЩИЙ ОКСИД»

Захаров Д.М., Ананьев М.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Одним из наиболее перспективных методов изучения кинетики взаимодействия метана с твёрдым телом является метод изотопного обмена в газовой фазе. Однако до настоящего времени отсутствует строгий математический подход для описания кинетики изотопного перераспределения в системе «метан – протонпроводящий оксид». Целью настоящей работы было получение изотопно-кинетических уравнений обмена водорода молекулы метана с протонпроводящим оксидом и апробация полученной модели на оригинальных и литературных экспериментальных данных.

В работе была впервые получена и аналитически решена система изотопно-кинетических уравнений, характеризующих изотопный обмен водорода между метаном в газовой фазе и протонпроводящим оксидом. Модель учитывает вероятностное перераспределение изотопов водорода между изотопомерами метана и оксидом. Такое перераспределение выражается типами обмена, характеризующими количество атомов водорода, обменивающихся с твёрдым телом за один элементарный акт реакции. Четырёхатомной по водороду молекуле метана соответствует 5 типов обмена (см. таблицу).

Реакции изотопного перераспределения для пяти типов обмена

r_0	$CD_4 + CH_4 = 2CD_2H_2$		$CD_4 + 2H_S = 2D_S + CD_2H_2$
r_1	$CD_4 + H_S = D_S + CD_3H$	r_2	$CD_3H + 2H_S = 2D_S + CDH_3$
	$CD_3H + H_S = D_S + CD_2H_2$		$CD_2H_2 + 2H_S = 2D_S + CH_4$
	$CD_2H_2 + H_S = D_S + CDH_3$	r_3	$CD_4 + 3H_S = 3D_S + CDH_3$
	$CDH_3 + H_S = D_S + CH_4$	r_4	$CD_4 + 4H_S = 4D_S + CH_4$

где r_i – скорость перераспределения изотопов водорода в элементарном акте реакции между изотопной формой метана и протонпроводящим оксидом; i – количество изотопов водорода, обменивающихся с твёрдым телом за один элементарный акт; H_S / D_S – формы изотопов водорода на поверхности оксида.

По результатам решения уравнений установлено, что все типы обмена являются кинетически различимыми. Верификация модели к оригинальным и литературным экспериментальным данным показала хорошую сходимость.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ № МД-6758.2018.3 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.